

Schwefel-Heterocyclen. XV<sup>1)</sup>

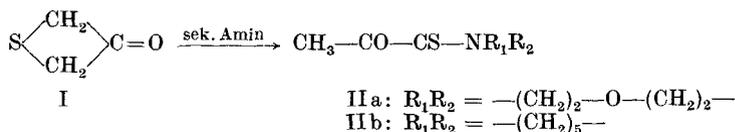
## Die Umsetzung von Thiacyclobutanon-(3) mit sek. Aminen, ein Beitrag zum Mechanismus der WILLGERODT-KINDLER-Reaktion

Von KLAUS F. FUNK<sup>2)</sup> und ROLAND MAYER

### Inhaltsübersicht

Thiacyclobutanon-(3) (I) reagiert mit sek. Aminen nicht zum Enamin, sondern zu  $\alpha$ -Oxo-propionsäurethionamid (II) und Mercapto-aceton(VI). Als Zwischenstufen werden Acetonsulfensäureamid (IV) und  $\alpha$ -Oxothiopropionaldehyd (V) angenommen. Der Mechanismus wird an Parallelen direkt und indirekt erhärtet und auf die WILLGERODT-KINDLER-Reaktion der Methylketone übertragen.

Das von uns kürzlich<sup>3)</sup> synthetisierte Thiacyclobutanon-(3) (I) reagiert mit Morpholin oder Piperidin nicht wie die homologen Thiacycloalkanone unter Wasserabspaltung zum Enamin<sup>4)</sup>. Vielmehr entsteht ein stabiles Produkt, dem nach Analyse, Spektren und Vergleich mit authentischem Material<sup>5)</sup> die Struktur des  $\alpha$ -Oxo-propionsäurethionamids (II) zukommt. Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur (20°) ohne H<sub>2</sub>S-Abspaltung in 40proz. Ausbeute, bei 80° in Benzol unter H<sub>2</sub>S-Entwicklung in 40 bis 50-proz. Ausbeute<sup>6)</sup>.



<sup>1)</sup> XIV. Mitteil.: J. FABIAN, K. GEWALD u. R. MAYER, *Angew. Chem.*, **75**, 90 (1963).

<sup>2)</sup> Teil einer geplanten Dissertation.

<sup>3)</sup> R. MAYER u. K. F. FUNK, *Angew. Chem.* **73**, 578 (1961); vgl. auch H. PRINZBACH u. G. v. VEH, *Z. Naturforsch.* **16b**, 763 (1961).

<sup>4)</sup> R. MAYER u. K. F. FUNK, unveröffentlicht.

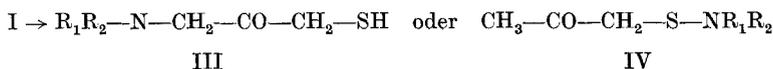
<sup>5)</sup> B. MILLIGAN u. J. M. SWAN, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 1194; B. MILLIGAN, E. SPINNER u. J. M. SWAN, ebenda **1961**, 1919.

<sup>6)</sup> Die Ausbeuten beziehen sich nicht auf die Reaktionsgleichungen, sondern stets auf die im Ausgangsprodukt enthaltene Schwefelmenge.

Dieser Befund ist wegen der Analogie zur WILLGERODT-KINDLER-Reaktion von größtem Interesse.

Da die Carbonylgruppe von I nach der Reaktion erhalten geblieben ist, kann das sek. Amin nur nucleophil unter Ringspaltung angegriffen haben. Dies ist aber offensichtlich infolge der Ringspannung nur beim 4-Ring — also bei I — möglich, da die höheren Ringhomologen das Amin nucleophil am C-Atom der Carbonylgruppe addieren<sup>4)</sup>.

Diese Ringspaltung ist nach 2 Richtungen denkbar entsprechend den Produkten III und IV.

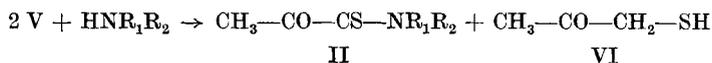
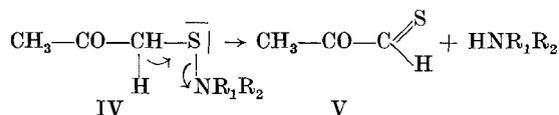


Würde III primär resultieren, so könnte das Endprodukt II nur dann entstehen, wenn III als  $\alpha$ -Mercaptoketon bei Gegenwart des sek.amins zum Aminoketon entschweifelt<sup>7)</sup> und dieses durch den Schwefel unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung zu II oxydiert würde. Dagegen spricht, daß unsere Reaktion bei  $20^\circ$  ohne  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung verläuft. Ferner zeigen Parallelversuche, daß Piperidinoaceton unter analogen Bedingungen von Schwefel nur zum geringen Teil zu II b oxydiert wird.

Es scheint daher gerechtfertigt, III nicht als Folgeprodukt von I anzusehen. Dieses sprechen wir vielmehr als Aceton-sulfensäureamid (IV) an, zumal diese Richtung der Aufspaltung auch deswegen wahrscheinlicher ist, weil Sulfide mit  $\beta$ -ständigen elektronenanziehenden Substituenten durch Basen eine Carbanion-Sulfeniumspaltung erleiden<sup>8)</sup>.

Bevor wir den Mechanismus begründen, seien zunächst die weiteren von uns postulierten Zwischenstufen angegeben:

Begünstigt durch die nachbarständige Carbonylgruppe geht IV unter Abspaltung desamins, möglicherweise in einem synchronen Ablauf, in  $\alpha$ -Oxo-thiopropionaldehyd (V) über, der einer CANNIZZARO-Disproportionierung unterliegt und zu gleichen Teilen das Endprodukt II und das eindeutig nachgewiesene Mercapto-aceton (VI) liefert, das in der Formelreihe vereinfacht monomer angegeben ist.



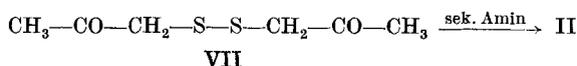
<sup>7)</sup> F. ASINGER, Angew. Chem. **73**, 578 (1961).

<sup>8)</sup> Y. ISKANDER u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] **1942**, 90; **1948**, 1549; **1951**, 2050; **1961**, 2392, 2397, 2402.

Bei der Gesamtreaktion von I nach II wird weder  $H_2S$  frei noch ist ein Oxydationsmittel, wie Schwefel, erforderlich.

Zum direkten Nachweis des relativ labilen Mercapto-acetons (VI) benutzten wir mehrere Methoden, von denen sich die Abfang-Reaktion mit Malodinitril zum gut kristallisierenden und einwandfrei papierchromatographisch nachweisbaren 2-Amino-3-cyano-4-methylthiophen<sup>9)</sup> bewährte. Nachstehend aufgeführte indirekte Beweise stützen zudem das Auftreten von Mercapto-aceton (VI).

Vorher sei noch erwähnt, daß Diacetyldisulfid (VII) beim Behandeln mit Morpholin oder Piperidin ebenfalls zum Oxothionamid II reagiert und zwar bei Zimmertemperatur ohne Bildung von  $H_2S$  in 38proz. Ausbeute und bei  $80^\circ$  unter  $H_2S$ -Entwicklung in 46proz. Ausbeute.



Beim Diphenylacyl-disulfid wurde diese Reaktion sinngemäß bereits von PÜCHEL<sup>10)</sup> beobachtet. Auch er nahm bei der Aminolyse eine Spaltung in das Sulfensäureamid und in  $\alpha$ -Mercaptoketon an, formulierte aber den weiteren Schritt als Entschwefelung des Mercaptoketons. Der Schwefel sollte dann unter  $H_2S$ -Entwicklung das Sulfensäureamid zum Thionamid oxydieren. Diese Erklärung versagt bei unserer 4-Ring-Aufspaltung und der Spaltung des Disulfids VII, da bei Zimmertemperatur kein  $H_2S$  entsteht. Nach unserer Formulierung erklärt sich der Übergang des Disulfids VII in II aber zwanglos. Der glatte Nachweis des Mercaptoacetons (VI) bei dieser Reaktion ist für den Mechanismus allerdings nicht beweisend, da dieses auch bei der Aminolyse von VII entsteht.

Da Mercaptane durch Schwefel unter milden Bedingungen zu Disulfiden oxydiert werden<sup>11)</sup>, sollte durch Schwefelzusatz die Ausbeute an II steigen, da das Disulfid VII wieder, wie eben geschildert, in den Reaktionsablauf eintreten kann. Tatsächlich erhöht sich die Ausbeute an II von 40% auf 62% d. Th., wenn man Thiacyclobutanon (I) bei Gegenwart von Schwefel bei  $20^\circ$  umsetzt. Beim Diphenylacyldisulfid war eine Ausbeuteerhöhung durch Schwefelzusatz bereits beobachtet worden<sup>10)</sup>.

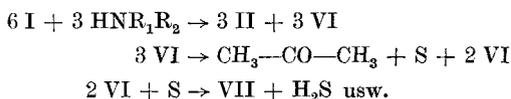
Mercaptoaceton (VI) reagiert in Morpholin bei Anwesenheit von Luftsauerstoff oder Schwefel glatt zu IIa. Bei Ausschluß von Luftsauerstoff erhält man nach längerem Stehen ein von uns nicht näher untersuchtes Produkt, das aber nicht mit IIa identisch ist.

<sup>9)</sup> Vgl. K. GEWALD, *Angew. Chem.* **73**, 114 (1961).

<sup>10)</sup> P. PÜCHEL, Dissertation Universität Halle 1959.

<sup>11)</sup> F. H. McMILLAN u. J. A. KING, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 4143 (1948); vgl. F. ASINGER, M. THIEL u. H. G. HAUTHAL, *Liebigs Ann. Chem.* **615**, 70 (1958).

Bei 80° in benzolischer Lösung wird auch bei Sauerstoffausschluß II unter H<sub>2</sub>S-Entwicklung gebildet. Eine basenkatalysierte Entschwefelung von VI verläuft demnach nur bei höherer Temperatur mit genügender Geschwindigkeit. Hieraus erklärt sich, weswegen Thiacyclobutanon (I) oder das Disulfid VII mit Morpholin bei 80° unter H<sub>2</sub>S-Entwicklung reagieren: Das bei der Umsetzung gebildete Mercapto-aceton (VI) wird bei 80° entschwefelt. Der freigewordene Schwefel dehydriert weiteres Mercaptoaceton unter Entwicklung von H<sub>2</sub>S zum Disulfid VII, das wieder in die Reaktion eingeht.



Analog ist die Umsetzung von Diacetylendisulfid (VII) bei 80° mit sekundären Aminen zu formulieren. Das Aceton war in beiden Fällen sicher nachzuweisen. Entsprechend den Reaktionsgleichungen sollten im Falle I bzw. VII 0,25 bzw. 0,50 Mol H<sub>2</sub>S entstehen; gefunden wurden 0,26 bzw. 0,48 Mol.

Die Existenz  $\alpha$ -unsubstituierter  $\beta$ -Oxo-sulfensäureamide ist bisher nur indirekt wahrscheinlich gemacht worden<sup>12)</sup>; sie scheinen bei -80° einige Zeit beständig zu sein, bilden aber bei wenig höherer Temperatur bereits  $\alpha$ -Oxo-thionamide<sup>13)</sup>, entsprechend dem von uns formulierten Übergang von IV nach II.  $\beta$ -Oxo-sulfensäureamide werden durch Reaktion von Aminen mit  $\beta$ -Oxo-sulfensäurechloriden bei -80° erhalten, die durch Chlorolyse der Disulfide von  $\alpha$ -Mercaptoketonen zugänglich sind<sup>13)</sup>. Obwohl auch die Säurechloride bisher nicht isoliert werden konnten, ist deren Existenz im Arbeitskreis von F. ASINGER<sup>12)</sup> indirekt sichergestellt worden. Wir können diese Ergebnisse insofern weiter stützen, als die Titration des von uns in Parallelversuchen hergestellten Aceton-sulfonylchlorids (VIII) nach KHARASCH und WALD<sup>14)</sup> quantitative Umsetzung ergab und das Disulfid VII vollständig zurückgebildet wurde. Obwohl im Arbeitskreis von F. ASINGER schon durch SCHÄFER<sup>13)</sup> darauf hingewiesen wurde, daß  $\alpha$ -Oxo-thionamide aus den Sulfonylchloriden ohne Schwefelzusatz entstehen, hat man dieser Tatsache keine Bedeutung zugemessen, da diese Reaktion später wieder unter Schwefelzusatz studiert wurde<sup>10)15)16)</sup>. Nach unseren Untersuchungen reagiert aber Aceton-sulfonylchlorid (VIII) mit Morpholin ohne Zusatz von Schwefel in 43proz. Ausbeute zu II. Wiederum ließ sich das zu gleichen Teilen

<sup>12)</sup> F. ASINGER, M. THIEL u. W. SCHÄFER, Liebigs Ann. Chem. **637**, 146 (1960).

<sup>13)</sup> W. SCHÄFER, Dissertation Universität Halle 1959. Anmerkung bei der Korrektur: vgl. F. ASINGER, W. SCHÄFER, G. BAUMGARTE u. P. F. MÜTING, Liebigs Ann. Chem. **661**, 95 (1963).

<sup>14)</sup> N. KHARASCH u. M. M. WALD, Analytic. Chem. **27**, 996 (1955).

<sup>15)</sup> P. F. MÜTING, Dissertation Aachen 1962.

<sup>16)</sup> A. SAUS, vorauss. Dissert. Aachen 1962, entnommen aus l. c.<sup>15)</sup>.

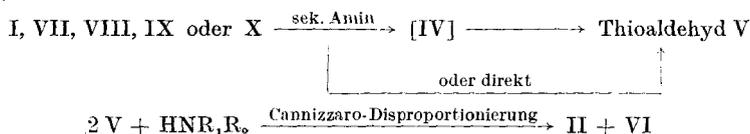
erwartete Mercaptoaceton (VI) eindeutig nachweisen. Besonders dieser Befund stützt unsere Annahme von IV als Primärzwischenprodukt.

Wie wir oben gezeigt haben, entsteht das  $\alpha$ -Oxo-Thionamid II bei Gegenwart eines sekundärenamins nicht nur aus Thiacyclobutanon (I), sondern auch aus Diacetyl-disulfid (VII) oder Acetonsulfensäurechlorid (VIII), wobei in allen Fällen Mercaptoaceton (VI) auftritt und bei Raumtemperatur kein  $H_2S$  entweicht. Darüber hinaus konnten wir feststellen, daß auch das Acetyl-buntesalz (IX) bei  $20^\circ$  mit sekundären Aminen in II und Mercaptoaceton (VI) übergeht, wobei auch hier kein Schwefelwasserstoff auftritt.



Schon MILLIGAN und SWAN<sup>17)</sup> hatten Buntesalze des Typs  $R\text{—CO—CH}_2\text{SSO}_3\text{Na}$  mit Aminen umgesetzt und statt der erwarteten Sulfensäureamide  $\alpha$ -Oxothionamide erhalten. Sie formulierten als Zwischenstufe den Thioaldehyd  $R\text{—CO—CHS}$  (entsprechend unserem Aldehyd V), der über das Aminal  $R\text{—CO—CH}=(\text{NR}_1\text{R}_2)_2$  durch Oxydation mit Schwefel<sup>11)</sup> in das Thionsäureamid  $R\text{—CO—CSNR}_1\text{R}_2$  (entsprechend unserem Endprodukt II) übergehen sollte. Der Schwefel würde bei der Reaktion aus  $H_2S$  und  $\text{SO}_3^-$  entstehen. Die Verfasser diskutieren auch die primäre Bildung von Sulfensäureamid (entsprechend der von uns formulierten Vorstufe IV) und nachfolgendem Zerfall in den Thioaldehyd, geben aber der direkten Bildung des Thioaldehyds den Vorzug. Vgl. auch l. c.<sup>18)</sup> Ferner stellten wir fest, daß auch Acetylthiocyanat (X) unter gleichen Bedingungen wie das Acetylthio-sulfat (IX) zum  $\alpha$ -Oxo-thionamid (II) reagiert. Auch hierdurch wird bewiesen, daß der Mechanismus von MILLIGAN<sup>17)</sup> zumindest bei Normaltemperatur nicht zutrifft, sondern daß die CANNIZZARO-Disproportionierung des Thioaldehyds (V) dominiert. Wir können daher für die Reaktion unserer Ausgangsubstanzen I, VII, VIII, IX und X bei Raumtemperatur mit Morpholin oder Piperidin ein einheitliches Schema aufstellen.

Unbedeutend ist dabei, ob in allen Fällen das Sulfensäureamid IV als Zwischenprodukt erscheint, oder eine direkte Bildung des Thioaldehyds V erfolgt:

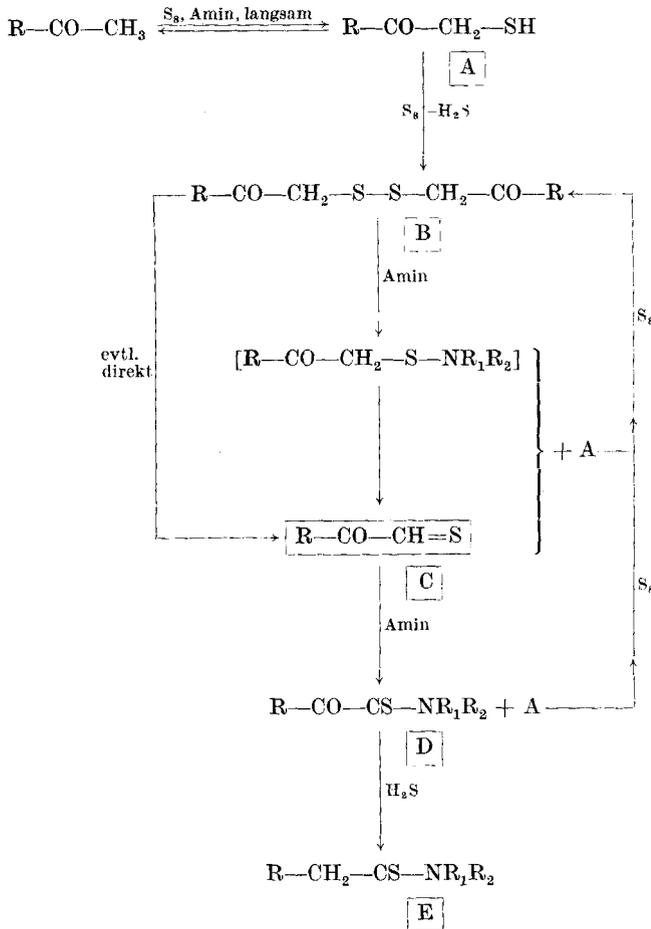


Wie oben angeführt, fügt sich in dieses Schema zwanglos die bei  $80^\circ$  zu beobachtende  $H_2S$ -Entwicklung.

<sup>17)</sup> B. MILLIGAN u. J. M. SWAN, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2969.

<sup>18)</sup> N. A. ROSENTHAL u. G. OSTER, J. Soc. Cosmetic Chemists **5**, 286 (1954); J. Amer. chem. Soc. **83**, 4445 (1961), dort weitere Literaturangaben.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich nun der Verlauf der WILLGERODT-KINDLER-Reaktion bei Methylketonen wie folgt ableiten:



Die Reaktion beginnt mit der Bildung von  $\alpha$ -Mercaptoketon (A), wobei dieser Schritt offensichtlich geschwindigkeitsbestimmend ist und meist energiereichere Bedingungen erfordert. Die Folgereaktionen, wie beispielsweise die Dehydrierung zum Disulfid B und der nucleophile Angriff des Amins, verlaufen dann überraschend leicht. Das während der Umsetzung neu gebildete  $\alpha$ -Mercaptoketon (A) geht wieder in die Reaktion ein und wird schließlich zu Gunsten der Endprodukte D bzw. E völlig verbraucht.

Entscheidend an diesem Mechanismus ist, daß sich aus der primär entstandenen Schwefelverbindung der Oxothioaldehyd C bildet. Der Thioaldehyd C unterliegt einer CANNIZZARO-Disproportionierung zu D und A. Eine derartige CANNIZZARO-Reaktion wurde übrigens schon am Beispiel Thiobenz-

aldehyd-Morpholin beobachtet<sup>19)</sup>, wobei Thiobenzmorpholid und das wahrscheinlich aus Benzylmercaptan sekundär entstandene Dibenzyldisulfid isoliert wurden.

Bei Anwesenheit von Schwefel ist auch eine weitere Sulfhydrylierung von A denkbar, die über das geminale Dithiol  $R-CO-CH \begin{matrix} \swarrow SH \\ \searrow SH \end{matrix}$  ebenfalls zu C führen würde. Die Bildung von  $\alpha$ -Oxo-phenylethylsulfonmethylmorpholid aus  $\omega$ - $\omega$ -Dimercaptoacetophenon wurde bereits beschrieben<sup>18)</sup>.

Der letzte Schritt, die Reduktion der Carbonylgruppe des  $\alpha$ -Oxothionamids D zur Methylengruppe, wobei das Thionamid E als Endprodukt entsteht, ist unter den von uns oben angegebenen Bedingungen bei Raumtemperatur nicht möglich, da kein Schwefelwasserstoff verfügbar ist. Somit wird das  $\alpha$ -Oxothionamid als Endprodukt erhalten. Wir konnten aber in unserem Arbeitskreis zeigen<sup>20)</sup>, daß vergleichbare Systeme von Schwefelwasserstoff reduziert werden. Schon BARRETT<sup>21)</sup> wies darauf hin, daß unter WILLGERODT-Bedingungen der Übergang eines  $\alpha$ -Oxo-thionamids in das Thionamid prinzipiell möglich ist. Der von uns oben aufgezeigte leichte Ablauf der Gesamtreaktion, sofern die erste, am schwersten verlaufende Stufe auf anderem Wege durchschritten wurde, läßt kaum Zweifel daran, daß das  $\alpha$ -Oxo-thionamid D in einer Hauptreaktion gebildet wird. In letzter Zeit mehrten sich auch die Mitteilungen, daß Oxothionamide bei WILLGERODT-Reaktionen isoliert wurden<sup>21)22)</sup>. Der Gesamtverlauf wird weiter dadurch gestützt, daß eine Mischung von Aceton, Schwefel und Morpholin nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur oder nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß das Oxothionamid II liefert. Allerdings ist die Ausbeute erwartungsgemäß niedrig.

Selbstverständlich wird eine derart auch in der präparativen Durchführung komplexe und variable Reaktion nicht durch einen Mechanismus zu erfassen sein, doch ist nach unseren Ergebnissen in Zukunft der CANNIZZARO-Reaktion ein größeres Gewicht beizumessen, zumal sich auch zahlreiche andere hier nicht erörterte Umsetzungen zwanglos in das Schema einfügen.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind unter dem Heiztischmikroskop bestimmt und korrigiert.

<sup>19)</sup> Y. YUKAWA, F. TOKUDA u. S. AMANO, J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect. **73**, 498 (1952); vgl. Chem. Abstr. **1954**, 2000e.

<sup>20)</sup> Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>21)</sup> P. A. BARRETT, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2056.

<sup>22)</sup> W. G. DAUBEN u. J. B. ROGAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4135 (1956); E. DYNESSEN, Acta chem. scand. **13**, 360 (1959); O. DANN, J. LANG u. H. VOHL, Liebigs Ann. Chem. **631**, 116 (1960); S. JESSIPOW, Diplomarbeit TU Dresden 1961.

**$\alpha$ -Oxopropionsäure-thionmorpholid (IIa)**

a) 1 g Thiacyclobutanon (I) werden in 3 cm<sup>3</sup> Morpholin gelöst und unter Stickstoff 24 Stunden bei etwa 20° stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle saugt man ab, wäscht mit Äthanol, verdünnt die Filtrate mit Wasser und schüttelt die restlichen Anteile IIa mit Chloroform aus. Ausbeute 0,79 g (40% d. Th.).

b) wie unter a) mit 1 g Diacetylendisulfid (VII), das durch Oxydation von Mercaptoacetone mit KJ<sub>3</sub> in wäßriger Suspension hergestellt wurde (Ausbeute 90% d. Th.; Sdp. 107°/0,02 Torr)<sup>23)</sup>, Ausbeute an IIa 0,74 g (38% d. Th.).

c) 1 g Thiacyclobutanon (I) löste man in 30 cm<sup>3</sup> Benzol, gab 2 cm<sup>3</sup> Morpholin zu und erwärmte die Lösung unter Rückfluß im Stickstoffstrom bis zum Ende der H<sub>2</sub>S-Entwicklung (etwa 8 Stunden). Der Gasstrom wurde durch zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen mit 0,1 n KJ<sub>3</sub>-Lösung geleitet und das unverbrauchte Jod zurücktitriert. Ausbeute an H<sub>2</sub>S: 26% bezogen auf Schwefel. Die Benzollösungen wurden dann mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die wäßrigen Lösungen über eine 30 cm-VIGREUX-Kolonne destilliert. Die ersten übergehenden Tropfen gaben ein mit dem entsprechenden Derivat des Acetons identisches 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 126–127°.

Aus den Benzollösungen entfernte man im Vakuum das Lösungsmittel und trocknete den kristallinen Rückstand IIa auf Ton. Ausbeute 0,79 g (40% d. Th.).

d) Aus 1 g Diacetylendisulfid (VII) statt I wie unter c). Ausbeute an IIa 0,89 g (46% d. Th.). H<sub>2</sub>S-Menge 48% bez. auf Schwefel.

e) 0,9 g Thiacyclobutanon(I) und 0,08 g Schwefel in 3 cm<sup>3</sup> Morpholin gelöst, blieben bei 20° etwa 24 Stunden stehen und wurden nach a) aufgearbeitet. Unumgesetzter Schwefel ließ sich durch Umkristallisation des Rohproduktes IIa aus Äthanol entfernen. Ausbeute 1,1 g (62% d. Th.).

f) 1 g Mercaptoacetone (VI) und 3 cm<sup>3</sup> Morpholin blieben in einer offenen Schale unter Luftzutritt 2 Tage bei etwa 20° stehen. Ausbeute an IIa 0,5 g (26% d. Th.). Der gleiche Versuch unter Reinststickstoff lieferte eine braune Lösung, aus der sich farblose nicht mit IIa identische Nadeln abschieden. Da kein scharfer Schmelzpunkt zu erhalten war, wurde auf eine Identifizierung verzichtet. Roh-Schmp. zwischen 122–136° u. Z.

g) Wie unter f) bei Ausschluß von Sauerstoff aber mit Zusatz von Schwefel. Ausbeute an IIa bei Gegenwart einer molaren Menge Schwefel 29% d. Th., bei Zusatz der doppelten Menge Schwefel 41% d. Th.

h) 1 g Mercaptoacetone (VI) und 2 cm<sup>3</sup> Morpholin in 30 cm<sup>3</sup> Benzol ergaben nach 4stündigem Erhitzen unter H<sub>2</sub>S-Entwicklung 0,25 g IIa (13% d. Th.).

i) Die wie unten angegeben aus 1 g VII bereitete Lösung von Acetonsulfensäurechlorid (VIII) versetzte man bei –80° mit einer entsprechend gekühlten Lösung von 2 cm<sup>3</sup> Morpholin in 10 cm<sup>3</sup> Methylchlorid, destillierte nach 1stündigem Stehen das Lösungsmittel im Vakuum bei –30° ab, behandelte den trockenen Rückstand mit Wasser und kristallisierte IIa aus Äthanol um. Ausbeute 0,78 g (43% d. Th.).

j) Durch Umsetzung von Natrium-acetonylthiosulfat(IX) mit Morpholin nach l. c.<sup>5)</sup> aber ohne Isolierung des BUNTE-Salzes und Zugabe des Amins bei 20°. Ausbeute 23% d. Th.

k) Durch Umsetzung von Acetonylthiocyanat(X) mit Morpholin, wozu eine Mischung von 10 g Kaliumrhodanid, 9,25 g Monochloracetone und 20 cm<sup>3</sup> 50proz. Äthanol bis zur vollständigen Reaktion schwach erwärmt, vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und zum Filtrat unter Kühlung langsam 16 cm<sup>3</sup> Morpholin zugetropft wurde. Nach 2stündigem Stehen Extraktion von IIa mit Chloroform. Ausbeute 2,1 g (12% d. Th.).

<sup>23)</sup> Vgl. B. GROTH, Dissertation Univ. Stockholm 1926.

1) Aus Aceton, Morpholin und Schwefel in geringer Ausbeute. Dazu wurden entweder die Komponenten 14 Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen, die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert oder 40 cm<sup>3</sup> Aceton, 6 g Morpholin und 2 g Schwefel etwa 8 Stunden erhitzt und aus dem kristallinen Rückstand (3,7 g) IIa durch Mikrosublimation isoliert.

Die nach a)–1) erhaltenen Präparate IIa wurden durch Analyse, Spektren, Schmp.<sup>5)</sup>, Misch-Schmp. oder Vergleich mit authentischem Material charakterisiert und waren identisch. Schmp. 127–128° (aus Äthanol).

2,4-Dinitrophenylhydrazon von IIa: Aus Äthanol dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 157–159°.

$C_{13}H_{15}O_5N_5S$  (353,4) ber.: N 19,82; S 9,07;  
gef.: N 19,12; S 8,45.

### $\alpha$ -Oxopropionsäure-thionpiperidid (IIb)

a) Statt Morpholin mit der gleichen Menge Piperidin nach den oben beschriebenen Verfahren a), b), c) oder d). Ausbeute jeweils etwa 50% d. Th. an Rohprodukt IIb, das sich nur schwer umkristallisieren ließ. Reinigung durch Waschen mit halbkonz. Salzsäure, Wasser und Digerieren mit gekühltem Äthanol. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 47–48°.

$C_8H_{13}NOS$  (171,3) ber.: C 56,10; H 7,78; N 8,18; S 18,72;  
gef.: C 56,03; H 7,80; N 8,08; S 18,52.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von IIb: Aus Äthanol rote Nadeln vom Schmp. 177–179°.

$C_{14}H_{17}N_5O_4S$  (351,4) ber.: C 47,86; H 4,88; N 19,94; S 9,13;  
gef.: C 47,73; H 5,31; N 19,37; S 9,26.

b) Durch Oxydation von Piperidinoaceton mit Schwefel bei Gegenwart von Piperidin: Dazu wurden 1,75 g Piperidinoaceton, 0,4 g Schwefel und 1 cm<sup>3</sup> Piperidin in 40 cm<sup>3</sup> Benzol 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung unter schwacher H<sub>2</sub>S-Entwicklung braun färbte. Extraktion mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ergab 1,4 g Piperidinoaceton zurück. Der Benzol-Rückstand bestand vor allem aus Schwefel, nach Digerieren mit Äther konnte aber IIb angereichert werden. Die Charakterisierung erfolgte infrarotspektroskopisch.

### Acetonsulfensäurechlorid (VIII)

Jeweils 0,5 g Diacetylendisulfid (VII) und 10 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid wurden bei –80° mit einer Lösung von 200 mg Chlor in Methylenchlorid versetzt. Zur Anwendung gelangte eine etwa 5proz. Chlorklösung, die im Dunkeln hergestellt und deren genauer Chlorgehalt durch Titration ermittelt wurde.

Die Sulfenylchloridlösung VIII enthielt kein freies Chlor. Die Titration nach KHARASCH und WALD<sup>14)</sup> erfaßte 92% der eingesetzten Chlormenge. Aus zwei austitrierten Lösungen wurde das rückgebildete Diacetylendisulfid (VII) durch Extraktion mit Methylenchlorid isoliert, wobei die gesamte Menge von 1 g zurückgewonnen wurde. Die Oxime des Ausgangsproduktes und des Regenerats waren identisch, Schmp. 123–125°<sup>24)</sup>.

### Nachweis von Mercaptoaceton (VI)

Zu der Reaktionsmischung von I mit Morpholin gibt man nach 8 Stunden, zu der von VII, VIII, IX oder X mit Morpholin schon nach 2 Stunden jeweils die Hälfte der für eine

<sup>24)</sup> Vgl. L. SCHOTTE, Ark. Kemi 3, 397 (1952); O. HROMATKA u. E. ENGEL, Mh. Chem. 78, 29 (1948).

quantitative Umsetzung berechneten Menge Malonsäuredinitril und trägt nach einstündigem Stehen eine solche Menge eventuell mit Alkohol verdünnter Lösung auf Schleicher u. Schüll Papier 2040a auf, daß nach der Berechnung etwa je 30  $\mu\text{g}$  von IIa und dem Thiophen XI vorliegen. Es wird 3–4 Stunden absteigend chromatographiert (Kammer gesättigt mit 50proz. Essigsäure; mobile Phase Tetrachlorkohlenstoff mit 1% Essigsäure).  $\alpha$ -Oxopropionsäurethionmorpholid (IIa) ist im UV-Licht als dunkler Fleck sichtbar ( $R_f$ -Wert: 0,86), während 2-Amino-3-cyano-4-methyl-thiophen (XI) nach mehrstündigem Liegen an der Luft als beständiger rosafarbener Fleck erscheint ( $R_f$ -Wert: 0,66).

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1963.